

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI  
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010908042      **\*\*Image available\*\***

WPI Acc No: 1996-404993/199641

Related WPI Acc No: 1995-120127; 1996-308747; 1997-408519; 2000-430228;  
2000-450952; 2003-066240; 2003-331433

XRPX Acc No: N96-341181

**Semiconductor device mfg. method for mfr. of e.g. thin-film transistor -  
involves reducing density of metallic element, in order to promote  
crystallisation of amorphous silicon film, by irradiation of laser which  
actuates reaction of chlorine gas and fluorine gas**

Patent Assignee: SEMICONDUCTOR ENERGY LAB (SEME )

Number of Countries: 001    Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
<b>JP 7094757</b>	A	19950407	JP 94162703	A	19940620	199641 B

Priority Applications (No Type Date): JP 93208996 A 19930730

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 7094757	A	11	H01L-029/786	

Abstract (Basic): JP 7094757 A

The method begins by the formation of an amorphous silicon film (104) on a glass substrate (101). This is followed by the introduction of a metallic element which promotes the crystallization of the amorphous silicon film.

The amorphous silicon film is then heated for crystallization. The prodn. is then concluded by the redn. of the metallic element density on the silicon film. The metallic element density is reduced through the irradiation of laser and the introduction of chlorine and fluorine gases.

USE/ADVANTAGE - For mfr. of e.g. thin-film diode, thin-film IC used in active liquid crystal display device. Enables good crystallization of silicon, thus improving characteristics of thin-film transistor and thin-film diode.

Dwg.1/5

Title Terms: SEMICONDUCTOR; DEVICE; MANUFACTURE; METHOD;  
MANUFACTURE; THIN;

FILM; TRANSISTOR; REDUCE; DENSITY; METALLIC; ELEMENT; ORDER;  
PROMOTE;

CRYSTAL; AMORPHOUS; SILICON; FILM; IRRADIATE; LASER; ACTUATE; REACT;  
CHLORINE; GAS; FLUORINE; GAS

Index Terms/Additional Words: TFT; TFD

Derwent Class: U13; U14

International Patent Class (Main): H01L-029/786

International Patent Class (Additional): H01L-021/20; H01L-021/26;

H01L-021/268; H01L-021/336; H01L-027/12  
File Segment: EPI

DIALOG(R)File 347:JAPIO  
(c) 2004 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

04802157     \*\*Image available\*\*

METHOD OF FABRICATING SEMICONDUCTOR DEVICE

PUB. NO.:        07-094757 [JP 7094757 A]  
PUBLISHED:      April 07, 1995 (19950407)  
INVENTOR(s):    CHIYOU KOUYUU  
                  ONUMA HIDETO  
APPLICANT(s): SEMICONDUCTOR ENERGY LAB CO LTD [470730] (A Japanese  
Company  
                  or Corporation), JP (Japan)  
APPL. NO.:      06-162703 [JP 94162703]  
FILED:          June 20, 1994 (19940620)  
INTL CLASS:     [6] H01L-029/786; H01L-021/336; H01L-021/20; H01L-021/26;  
                  H01L-021/268; H01L-027/12  
JAPIO CLASS:    42.2 (ELECTRONICS -- Solid State Components)  
JAPIO KEYWORD: R002 (LASERS); R004 (PLASMA); R011 (LIQUID CRYSTALS); R096  
                  (ELECTRONIC MATERIALS -- Glass Conductors); R097 (ELECTRONIC  
                  MATERIALS -- Metal Oxide Semiconductors, MOS); R100  
                  (ELECTRONIC MATERIALS -- Ion Implantation)

ABSTRACT

PURPOSE: To reduce or remove a metal element added in a silicon film and promoting crystallization by exposing the surface of the silicon film crystallized by the metal element promoting crystallization and irradiating it with strong light in an atmosphere including chloride gas or fluoride gas.

CONSTITUTION: A silicon oxide base film 102 is formed on a substrate 101 and a mask 103 is provided, and then a nickel film is selectively formed in a region 100. Then, the mask 103 is removed and an amorphous silicon film 104 is formed. They are heated, annealed, and crystallized in an active atmosphere. Thereupon, in the region 100 crystallization of the crystalline silicon film 104 is promoted perpendicularly to the substrate 101, and in regions other than the region 100 the crystallization is promoted horizontally from the region 100. Thereafter, the silicon film is patterned to form an island-shaped active layer 104 of the TFT. The substrate is placed in a hydrogen atmosphere involving gas selected among hydrogen chloride, carbon tetrachloride, nitrogen trifluoride, and dicarbon hexafluoride, and is irradiated with visible and near infrared ray.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-94757

(43) 公開日 平成7年(1995)4月7日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
H01L 29/786		
21/336		
21/20	8122-4M	
	9056-4M	
	H01L 29/78	311 Y
	21/26	L
審査請求 有 請求項の数 8 F D (全11頁) 最終頁に続く		

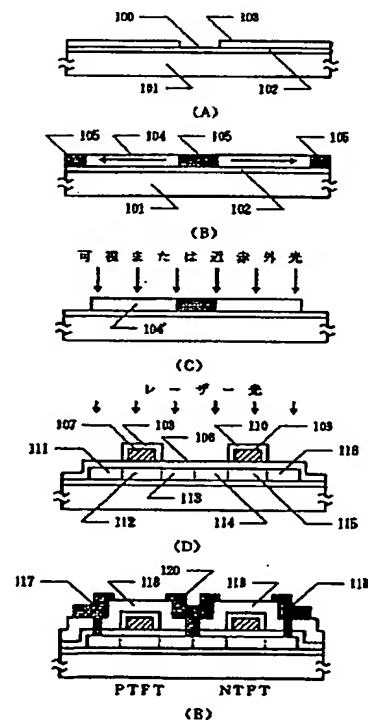
(21) 出願番号	特願平6-162703	(71) 出願人	000153878
(22) 出願日	平成6年(1994)6月20日		株式会社半導体エネルギー研究所
			神奈川県厚木市長谷398番地
(31) 優先権主張番号	特願平5-208996	(72) 発明者	張 宏勇
(32) 優先日	平5(1993)7月30日		神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		導体エネルギー研究所内
		(72) 発明者	大沼 英人
			神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半
			導体エネルギー研究所内

(54) 【発明の名称】 半導体装置の作製方法

(57) 【要約】

【目的】 特性の優れた結晶性珪素膜を得る。

【構成】 結晶化助長金属元素を導入した後、熱アニールすることによって結晶化させた珪素膜にハロゲン化物を含む雰囲気中で、強光を照射することによって、短時間の光アニールをおこなう。あるいはハロゲン化雰囲気中で珪素膜表面を熱的に、あるいは強光を照射することによって酸化させ、酸化膜を形成した後、該酸化膜を除去する。この結果、珪素膜中のニッケルが除去される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上に非晶質珪素膜を形成する第 1 の工程と、

前記非晶質珪素膜に結晶化を助長させる金属元素を導入する第 2 の工程と、

前記非晶質珪素膜を加熱アニールによって結晶化させる第 3 の工程と、

前記第 3 の工程によって結晶化した珪素膜に塩化物気体もしくはフッ化物気体を含む雰囲気中においてレーザー光もしくはそれと同等な強光を照射することより珪素膜中における前記金属元素濃度を低減する第 4 の工程と、  
を有する半導体装置の作製方法。

【請求項 2】 請求項 1 において、結晶化を助長させる金属元素はニッケルであることを特長とする半導体装置の作製方法。

【請求項 3】 請求項 1 において、第 4 の工程の後、水素雰囲気中、200～450℃での熱アニールによって珪素の不对結合手を中和する工程を有することを特長とする半導体装置の作製方法。

【請求項 4】 請求項 1 において、第 4 の工程において、マイクロ波もしくは高周波により雰囲気がプラズマ励起されていることを特長とする半導体装置の作製方法。

【請求項 5】 基板上に非単結晶珪素膜を形成する第 1 の工程と、

前記非単結晶珪素膜に結晶化を助長させる金属元素を選択的に添加する第 2 の工程と、

前記非単結晶珪素膜を加熱アニールによって前記第 2 の工程で金属元素が選択的に添加された領域の周囲を結晶化させる第 3 の工程と、

前記第 3 の工程で結晶化した珪素膜のうち、金属元素が添加された領域を含む領域を選択的に除去する第 4 の工程と、

前記珪素膜に対して、塩化物気体またはフッ化物気体を含む雰囲気中において、レーザー光もしくはそれと同等な強光を照射することによって結晶化を助長するとともに前記珪素膜中の前記金属元素を低減する第 5 の工程と、  
を有する半導体装置の作製方法。

【請求項 6】 基板上に非晶質珪素膜を形成する第 1 の工程と、

前記非晶質珪素膜に結晶化を助長させる金属元素を導入する第 2 の工程と、

前記非晶質珪素膜を加熱アニールによって結晶化させる第 3 の工程と、

前記第 3 の工程によって結晶化した珪素膜を塩化物気体もしくはフッ化物気体を含む酸化雰囲気中にて、その表面に酸化膜を形成する第 4 の工程と、

前記酸化膜をエッチング除去することにより前記金属元素を低減する第 5 の工程と、

を有する半導体装置の作製方法。

【請求項 7】 請求項 6 において、第 4 の工程は、塩化物気体もしくはフッ化物気体を含む酸化雰囲気中にて、マイクロ波もしくは高周波によるプラズマ励起によっておこなうことを特徴とする半導体装置の作製方法。

【請求項 8】 請求項 6 において、第 4 の工程は、塩化物気体もしくはフッ化物気体を含む酸化雰囲気中にて、レーザー光もしくはそれと強光を照射することによっておこなうことを特徴とする半導体装置の作製方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ガラス等の絶縁基板、あるいは各種基板上に形成された絶縁性被膜上に設けられた非単結晶珪素膜を有する半導体装置、例えば、薄膜トランジスタ (TFT) や薄膜ダイオード (TFD)、またはそれらを応用した薄膜集積回路、特にアクティブ型液晶表示装置 (液晶ディスプレイ) 用薄膜集積回路の作製方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、ガラス等の絶縁基板上に TFT を有する半導体装置、例えば、TFT を画素の駆動に用いるアクティブ型液晶表示装置やイメージセンサー等が開発されている。

【0003】 これらの装置に用いられる TFT には、薄膜状の珪素半導体を用いるのが一般的である。薄膜状の珪素半導体としては、非晶質珪素半導体 (a-Si) からなるものと結晶性を有する珪素半導体からなるものの 2 つに大別される。非晶質珪素半導体は作製温度が低く、気相法で比較的容易に作製することが可能で量産性に富むため、最も一般的に用いられているが、導電率等の物性が結晶性を有する珪素半導体に比べて劣るため、今後より高速特性を得るためには、結晶性を有する珪素半導体からなる TFT の作製方法の確立が強く求められていた。

【0004】 結晶性を有する薄膜状の珪素半導体を得る方法としては、長時間、熱エネルギーを印加 (熱アニール) することにより結晶性を有せしめる方法が知られている。しかし、加熱温度として 600℃ 以上の高温にすることが必要であり、また、結晶化に要する加熱時間が数十時間以上にも及ぶので、量産性の点で問題があった。

【0005】 このような問題に対し、ある種の金属元素が非晶質珪素膜中に添加されると、触媒的な作用によって結晶化が助長され、結晶化温度を下げ、結晶化時間を短縮できることがわかった。結晶化を助長させる金属元素 (触媒性元素) としては、8 族元素である Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt を用いることができる。また 3d 元素である Sc、Ti、V、Cr、Mn、Cu、Zn も利用することができる。さらに、実験によれば、Au、Ag、においても結晶化の作用が確認されている。

## 【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の問題点に鑑みて、これら珪素膜中に添加された結晶化を助長する金属元素（触媒性金属元素）を低減、または除去する手段を提供することを課題とする。

## 【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】本発明の第 1 は、結晶化を助長する金属元素によって結晶化された珪素膜の表面を露出した状態で、塩化水素（ $\text{HCl}$ ）、四塩化炭素（ $\text{CCl}_4$ ）、四塩化珪素（ $\text{SiCl}_4$ ）等の塩化物気体あるいは三フッ化窒素（ $\text{NF}_3$ ）、六フッ化二炭素（ $\text{C}_2\text{F}_6$ ）等のフッ化物気体を 10～90% 含む雰囲気において、強光を照射し、結晶化した珪素膜を選択的に加熱するものである。強光照射の際に、マイクロ波または高周波の励起によってプラズマを生じさせておくと、反応がより促進されるので効果的である。

【 0 0 0 8 】本発明において、強光を照射する場合には、例えば、近赤外光から可視光にかけての光、好ましくは波長が  $4\mu\text{m} \sim 0.5\mu\text{m}$  の光（例えば波長  $1.3\mu\text{m}$  にピークを有する赤外光）を用いる場合には、10～1000 秒程度の比較的短い時間照射し、珪素膜の表面の温度を  $900 \sim 1200^\circ\text{C}$  に上昇させることが望ましい。この波長の光は、珪素膜には吸収され、基板では実質的に吸収されないで、上記の照射時間であれば、基板に影響を与えずに、珪素膜のみを選択的に加熱できる。

【 0 0 0 9 】特に真性または実質的に真性の非晶質珪素は可視光、特に  $0.5\mu\text{m}$  未満の波長の光ではよく吸収され、光を熱に変換できる。一方、真性または実質的に真性（燐またはホウ素が  $10^{17}\text{cm}^{-3}$  以下）の珪素膜は  $0.5 \sim 4\mu\text{m}$  の可視光および近赤外光に対し、有効に光を吸収し、熱に変換できる。また、 $10\mu\text{m}$  以上の波長の遠赤外光はガラス基板に吸収され、加熱されるが、 $4\mu\text{m}$  以下の波長が大部分の場合はガラスの吸収が極めて少ない。すなわち、ガラス基板上に形成された結晶化された珪素膜を選択的に加熱するには  $0.5 \sim 4\mu\text{m}$  の波長の可視光または近赤外光が適当である。

【 0 0 1 0 】波長がより短い紫外線を用いる場合には、珪素膜だけでなく、多くの基板材料にも吸収されるので、最適な光の持続時間はより短くなる。例えば、 $248\text{nm}$  の波長では  $1\mu\text{sec}$  以下とすることが望まれる。それより長い時間の照射をおこなえば、基板にも相当量の光が吸収され、基板に変形をもたらす。このように、極めて短時間の光の照射においては瞬間的に珪素膜表面の温度が  $1000^\circ\text{C}$  を越えるような高温となるような光量を選択する必要がある。また、瞬間的な温度上昇と下降であるので、1 回の照射では酸化が十分に進行しないので、複数回の照射をおこなうことが必要である。この場合、得られる酸化膜の厚さは照射回数に依存する。紫外線を光源として、このような極めて短い時間

の照射をおこなうには、エキシマーレーザーのようなパルス発振レーザーを用いるのが理想的である。各種エキシマーレーザーはパルス幅が  $100\text{ns}$  以下である。なお、本発明においては、強光の照射の際には、基板を  $600^\circ\text{C}$  以下、好ましくは  $400^\circ\text{C}$  以下に加熱すると効果が増大した。

【 0 0 1 1 】このようにして得られる高温によって、わずかな時間ではあるが、珪素膜中の金属元素が雰囲気中の塩化物気体もしくはフッ化物気体と反応し、塩化物金属、フッ化物金属を珪素膜表面に生成する。これらは沸点が低いので雰囲気中に蒸発する。さらに、強光照射工程の終了した後、珪素膜を十分に清浄な水で洗浄しても生成した塩化物金属、フッ化物金属を除去することができる。なお、本工程によって珪素膜に含まれる他の異元素（ナトリウムやポタジウム等のアルカリ元素）も同時に除去される。

【 0 0 1 2 】なお、かような熱処理においては、珪素膜と基板の間の熱膨張率の違い、珪素膜表面と基板と珪素膜界面との温度の違いなどから、珪素膜が剥離することもある。特にこれは、膜の面積が基板全面にわたるような大きな場合に顕著である。したがって、より好ましくは、膜を十分に小さな面積に分断し、また、余分な熱を吸収しないように膜と膜との間隔を十分に広くすることによって、膜の剥離等を防止する。また、このようにすれば基板全面が珪素膜を通じて加熱されることがないので、基板が熱的に収縮することは最低限に抑えられる。

【 0 0 1 3 】本発明の副次的な効果として、強光照射によって温度が上昇するために、珪素膜の結晶性の一段の向上も同時に進行する。ニッケルを添加して結晶化された珪素膜は針状の結晶が膜厚方向ではなく、基板表面に沿った方向に成長することが観察されている。しかも、針状結晶の幅は珪素膜厚の  $0.5 \sim 3$  倍程度であり、横方向への、すなわち、結晶の側面への成長は少ない。このため、結晶と結晶の間に非晶質もしくはそれと同程度の結晶性の低い領域が取り残される。前記非晶質領域は長時間の熱アニールでも結晶化が完成せず、これを T F T に用いた場合には特性の向上が十分でないことが問題となった。

【 0 0 1 4 】本発明の強光照射の工程は、 $600^\circ\text{C}$  以上の高温を実現できるので、このような低度の結晶化領域をさらに結晶化を助長させるのに寄与する。すなわち、針状の結晶の側面からエピタキシャル状に結晶が成長し、非晶質部分を結晶化させるからである。

【 0 0 1 5 】本発明によって強光を照射すると熱的なエネルギーによって珪素の不對結合手が多く形成される場合がある。これらの不對結合手は  $200 \sim 450^\circ\text{C}$  の水素雰囲気中でのアニールによって低減でき、よって、各種半導体素子、例えば、薄膜トランジスタ（T F T）や薄膜ダイオード（T F D）の特性を向上させ、信頼性を

高めることができる。

【0016】本発明の第2は、触媒性金属元素によって結晶化させた珪素膜を塩化物気体またはフッ化物を10～90%含む酸化性雰囲気において、加熱し、結晶化した珪素膜表面に酸化物を形成させることである。酸化の温度に関しては、基板がそったり縮んだりしない温度であることが望ましい。例えば、550℃では40～100Åの厚さの酸化膜が表面に形成される。

【0017】このときマイクロ波または高周波の励起によってプラズマを生じさせておくと、反応がより促進されるので効果的である。また、加熱によって酸化物を形成するだけでなく、上記雰囲気において強光を照射することによっても酸化物を形成できる。上記の酸化膜の形成によって、珪素膜中の特に表面近傍に多量に存在する金属元素が選択的に酸化物に吸収される。その後、酸化膜をエッチング除去することによって金属元素を除去することができる。本工程においては、熱酸化を用いても、あるいは強光照射による酸化を用いても珪素膜に熱エネルギー、光エネルギーが与えられることとなり、同時に珪素膜の結晶性を改善できる。また、このような強光照射工程の後に、再び、熱アニールをおこなうと、本発明の効果をさらに増大させることができた。

【0018】

【作用】本発明では、上記の説明のごとく、珪素膜中の触媒性金属元素を塩化物、フッ化物として珪素膜表面に析出させ、蒸発させ、あるいは酸化物中に多量にトラップし、これをエッチングする。この結果、珪素膜中の金属元素の濃度を処理以前の1/5以下にまで減少させることができる。また、同時に強光照射あるいは酸化の際の加熱により珪素膜を加熱することができ、結晶性を向上させることができる。強光照射の際には、ガラス基板等の赤外光の吸収は十分小さいので、ガラス基板を軟化させたり、収縮させたりして工学的に使用できなくなるほどの加熱することなしに光アニールを行うことができる。

【0019】

【実施例】【実施例1】本実施例はガラス基板上に形成された結晶性珪素膜を用いたPチャンネル型TFT（PTFTという）とNチャンネル型TFT（NTFTという）とを相補型に組み合わせた回路を形成する例である。本実施例の構成は、アクティブ型の液晶表示装置の画素電極のスイッチング素子や周辺ドライバー回路、さらにはイメージセンサや集積回路に利用することができる。

【0020】図1に本実施例の作製工程の断面図を示す。まず、基板（コーニング7059）101上にスパッタリング法によって厚さ2000Åの酸化珪素の下地膜102を形成した。基板は、下地膜の成膜の前もしくは後に、歪み温度よりも高い温度でアニールをおこなった後、0.1～1.0℃/分で歪み温度以下まで徐冷すると、その後の温度上昇を伴う工程（本発明の近赤外光

照射を含む）での基板の収縮が少なく、マスク合わせが用意となる。コーニング7059基板では、620～660℃で1～4時間アニールした後、0.1～1.0℃/分、好ましくは、0.1～0.3℃/分で徐冷し、450～590℃まで温度が低下した段階で取り出すとよい。

【0021】さて、下地膜成膜後、窒化珪素膜等によって形成されたマスク103を設けた。このマスク103は、スリット状に下地膜102を露呈させる。即ち、図1(A)の状態を上面から見ると、スリット状に下地膜102は露呈しており、他は部分はマスクされている状態となっている。上記マスク103を設けた後、スパッタリング法によって、厚さ5～2000Å、例えば200Åのニッケル膜を100の領域に選択的に成膜した。この状態で、ニッケルが100の領域に選択的に導入されることになる。（図1(A)）

【0022】つぎに、マスク103を取り除き、プラズマCVD法によって、厚さ300～1500Å、例えば500Åの真性（I型）の非晶質珪素膜104を成膜した。そして、不活性雰囲気下（窒素もしくはアルゴン、大気圧）、550℃、で4～8時間アニールして結晶化させた。この際、ニッケル膜が選択的に成膜された100の領域においては、基板101に対して垂直方向に結晶性珪素膜104の結晶化が進行した。そして、領域100以外の領域では、矢印で示すように、領域100から横方向（基板と平行な方向）に結晶成長が進行した。SIMS分析やTEMの観察から、ニッケルの濃度は、最初にニッケルが添加された領域や結晶化の先端の領域（図の斜線部105）で大きいことが明らかになった。（図1(B)）

【0023】この工程の後に、珪素膜をパターンニングして、TFTの島状の活性層104'を形成した。この際、チャンネル形成領域となる部分に結晶成長の先端部（すなわち、結晶珪素領域と非晶質珪素領域の境界で、ニッケルの濃度が大きい）が存在しないようにすることが重要である。こうすることで、ソース/ドレイン間を移動するキャリアがチャンネル形成領域において、ニッケル元素の影響を低減することができる。活性層104'の大きさはTFTのチャンネル長とチャンネル幅を考慮して決定される。小さなものでは、50μm×20μm、大きなものでは100μm×1000μmであった。

【0024】このような活性層を基板上に多く形成した。そして、塩化水素を10～90%、例えば30%含む水素雰囲気中に基板を置き、0.5～4μmここでは0.8～1.4μmにピークをもつ可視・近赤外光を30～180秒照射した。塩化水素の代わりに四塩化炭素、四塩化珪素、三フッ化窒素、六フッ化二炭素等でもよかった。（図1(C)）

【0025】可視・近赤外線の光源としてはハロゲンランプを用いた。可視・近赤外光の強度は、モニターの単

結晶シリコンウェハ上の温度が800~1300℃、代表的には900~1200℃の間にあるように調整した。具体的には、シリコンウェハに埋め込んだ熱電対の温度をモニターして、これを赤外線的光源にフィードバックさせた。本実施例では、昇温・降温は、図4

(A) もしくは(B) のようにおこなった。昇温速度は、一定で速度は50~200℃/秒、降温は自然冷却で20~100℃であった。

【0026】図4(A)は一般的な温度サイクルで、昇温時間a、保持時間b、降温時間cの3つの過程からなる。しかし、この場合には試料は室温から1000℃もの高温へ、さらに高温状態から室温へと急激に加熱・冷却されるので、珪素膜や基板に与える影響が大きく、珪素膜の剥離の可能性も高い。この問題を解決するためには、図4(B)のように、保持に達する前に、プレヒート時間dやポストヒート時間fを設け、保持時間に達する前に200~500℃の基板や膜に大きな影響を与えない温度に保持しておくことが望ましい。

【0027】この可視・近赤外光照射は、結晶化した珪素膜を選択的に加熱することになるので、ガラス基板への加熱を最小限に抑えることができる。そして、水素雰囲気中であるので、珪素膜中の欠陥や不体結合手を減少させるのに非常に効果がある。可視・近赤外光照射後、珪素膜を純水で洗浄した。

【0028】このようにして、島状活性層104'に含有されるニッケルの除去をおこなった。SIMSによる分析では、このような可視・近赤外光の照射をおこなわなかった場合にはTFTのチャネル形成領域の部分のニッケルの濃度は $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 以上も存在した。しかし、本実施例の可視・近赤外光の照射によって、その濃度は $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  (測定限界) 以下であった。

【0029】この工程の後に、珪素膜を10~1000μmの大きさにパターンニングし、エッチングした。例えば、100μm角にパターンニングし、基板上に多くの島状珪素膜104'を形成した。そして、0.5~4μmここでは0.8~1.4μmにピークをもつ可視・近赤外光を30~600秒照射し、珪素膜104'の結晶化をさらに助長させた。(図1(C))

【0030】その後、プラズマCVD法によって厚さ1000Åの酸化珪素膜106をゲイト絶縁膜として成膜した。CVDの原料ガスとしてはTEOS(テトラ・エトキシ・シラン、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ )と酸素を用い、成膜時の基板温度は300~550℃、例えば400℃とした。

【0031】このゲイト絶縁膜となる酸化珪素膜106の成膜後に、可視・近赤外光の照射による光アニールを再度行なってもよい。このような光アニールによって、主に酸化珪素膜106と珪素膜104との界面及びその近傍における準位を消滅させることができた。これは、ゲイト絶縁膜とチャネル形成領域との界面特性が極めて

重要である絶縁ゲイト型電界効果半導体装置にとっては極めて有用である。

【0032】引き続いて、スパッタリング法によって、厚さ6000~8000Å、例えば6000Åのアルミニウム(0.01~0.2%のスカンジウムを含む)を成膜した。そして、アルミニウム膜をパターンニングして、ゲイト電極107、109を形成した。さらに、このアルミニウムの電極の表面を陽極酸化して、表面に酸化物層108、110を形成した。この陽極酸化は、酒石酸が1~5%含まれたエチレングリコール溶液中で行った。得られた酸化物層108、110の厚さは2000Åであった。なお、この酸化物108と110とは、後のイオンドーピング工程において、オフセットゲイト領域を形成する厚さとなるので、オフセットゲイト領域の長さを上記陽極酸化工程で決めることができる。

【0033】次に、イオンドーピング法(プラズマドーピング法とも言う)によって、活性層領域(ソース/ドレイン、チャネルを構成する)にゲイト電極部、すなわちゲイト電極107とその周囲の酸化層108、ゲイト電極109とその周囲の酸化層110をマスクとして、自己整合的にPもしくはN導電型を付与する不純物を添加した。ドーピングガスとして、フォスフィン(PH<sub>3</sub>)およびジボラン(B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)を用い、前者の場合は、加速電圧を60~90kV、例えば80kV、後者の場合は、40~80kV、例えば65kVとした。ドーピング量は $1 \times 10^{15} \sim 8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 、例えば、燐を $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 、ホウ素を $5 \times 10^{15}$ とした。ドーピングに際しては、一方の領域をフォトレジストで覆うことによって、それぞれの元素を選択的にドーピングした。この結果、N型の不純物領域114と116、P型の不純物領域111と113が形成され、Pチャネル型TFT(PTFT)の領域とNチャネル型TFT(NTFT)との領域を形成することができた。

【0034】その後、レーザー光の照射によって光アニールを行った。レーザー光としては、KrFエキシマレーザー(波長248nm、パルス幅20nsec)を用いたが、他のレーザーであってもよい。レーザー光の照射条件は、エネルギー密度が200~400mJ/cm<sup>2</sup>、例えば250mJ/cm<sup>2</sup>とし、一か所につき2~10ショット、例えば2ショット照射した。このレーザー光の照射時に基板を200~450℃程度に加熱することによって、効果を増大せしめてもよい。(図1(D))

【0035】また、この工程は、可視・近赤外光による光アニールによる方法でもよい。可視・近赤外線は結晶化した珪素、または燐またはホウ素が $10^{11} \sim 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 添加された非晶質珪素へは吸収されやすく、1000℃以上の熱アニールにも匹敵する効果的なアニールを行うことができる。燐またはホウ素が添加されていると、その不純物散乱により、近赤外線でも十分光が吸収



される。その反面、ガラス基板へは吸収されにくいので、ガラス基板を高温に加熱することがなく、また短時間の処理ですむので、ガラス基板の縮みが問題となる工程においては最適な方法であるといえる。

【0036】続いて、厚さ6000Åの酸化珪素膜118を層間絶縁物としてプラズマCVD法によって形成した。層間絶縁物としてはポリイミドまたは酸化珪素とポリイミドの2層膜を利用してもよい。さらにコンタクトホールを形成して、金属材料、例えば、窒化チタンとアルミニウムの多層膜によってTFTの電極・配線117、120、119を形成した。最後に、1気圧の水素雰囲気中で200~450℃、例えば、350℃で30分のアニールを行い、TFTを相補型に構成した半導体回路を完成した。(図1(E))

【0037】特に本発明では、可視・近赤外光による光アニールの工程で生じた不対結合手を、その後の工程で、水素雰囲気において、250~400℃で加熱することによって中和することが重要である。

【0038】上記に示す回路は、PTFTとNTFTとを相補型に設けたCMOS構造であるが、上記工程において、2つのTFTを同時に作り、中央で切断することにより、独立したTFTを2つ同時に作製することも可能である。

【0039】本実施例においては、ニッケルを導入する方法として、非晶質珪素膜104下の下地膜102上に選択的にニッケルを薄膜(極めて薄いので、膜として観察することは困難である)として形成し、この部分から結晶成長を行なう方法を採用したが、非晶質珪素膜104を形成後に、選択的にニッケル膜を成膜する方法でもよい。即ち、結晶成長は非晶質珪素膜の上面から行ってもよいし、下面から行ってもよい。また、予め非晶質珪素膜を成膜し、さらにイオンドーピング法を用いて、ニッケルイオンをこの非晶質珪素膜104中に選択的に注入する方法を採用してもよい。この場合は、ニッケル元素の濃度を細かく制御することができるという特徴を有する。またプラズマ処理やCVD法による方法でもよい。

【0040】[実施例2] 本実施例は、アクティブ型の液晶表示装置において、Nチャネル型TFTをスイッチング素子として各画素に設けた例である。以下においては、一つの画素について説明するが、他に多数(一般には数十万)の画素が同様な構造で形成される。また、Nチャネル型TFTではなくPチャネル型TFTでもよいことはいうまでもない。また、液晶表示装置の画素部分に設けるのではなく、周辺回路部分にも利用できる。また、イメージセンサや他の装置に利用することもできる。即ち薄膜トランジスタと利用するのであれば、特にその用途が限定されるものではない。

【0041】本実施例の作製工程の概略を図2に示す。本実施例において、基板201としてはコーニング70

59ガラス基板(厚さ1.1mm、300×400mm)を使用した。まず、下地膜202(酸化珪素)をプラズマCVD法で2000Åの厚さに形成した。CVDの原料ガスとしてはTEOSと酸素を用いた。さらに、LPCVD法によって厚さ300~1500Å、例えば800Åの珪素膜205を形成した。そして、選択的にニッケルを導入するために、窒化珪素膜により、マスク203を形成した。そして、スパッタリング法によりニッケル膜を成膜した。このニッケル膜は、スパッタリング法によって、厚さ5~200Å、例えば20Åの厚さに形成した。このようにして、選択的に領域204において珪素膜とニッケル膜が密着するよう形成された。

(図2(A))

【0042】そして、450℃で1時間脱水素化を行った後、加熱アニールによって結晶化を行った。このアニール工程は、窒素雰囲気下、600℃で4時間行った。このアニール工程において、非晶質珪素膜205上の204の領域には、ニッケル膜が形成されているので、この部分から結晶化が起こった。この結晶化の際、図2(B)の矢印で示すように、ニッケルが成膜されていない領域(領域204以外の領域)においては、基板に対し、平行な方向に結晶成長が進行した。そして、領域204の直下と結晶化の先端の部分にニッケルの濃度の高い領域206が形成された。(図2(B))

【0043】この熱アニール工程の後、結晶化した珪素膜をパターニングしてTFTの島状活性層205'のみを残存させ、その他を除去した。この際、結晶成長した結晶の先端部が活性層、なかでもチャネル形成領域に存在しないようにすることが重要である。具体的には、図2(B)の珪素膜205のうち、少なくとも結晶化の先端部とニッケルが導入された204の部分のエッチングで除去し、結晶性珪素膜205の基板に平行な方向に結晶成長した中間部分を活性層として利用することが好ましい。これは、ニッケルが結晶成長先端部および導入部に集中して存在している事実を踏まえ、この先端部に集中したニッケルがTFTの特性に悪影響を及ぼすことを防ぐためである。

【0044】その後、基板を塩化水素と酸素の混合気体(1気圧、塩化水素/酸素=1/4)中に置き、島状活性層205'を550~650℃、例えば600℃で1時間熱酸化した。塩化水素の代わりに四塩化炭素、四塩化珪素、三フッ化窒素、六フッ化二炭素等でもよかった。この結果、島状珪素膜205'の表面に酸化珪素の膜(厚さ約100Å)206が形成された。この熱酸化工程においては、雰囲気中の圧力を適当に調節し、マイクロ波もしくはラジオ波(RF波)によって、プラズマを生じさせてもよかった。(図2(C))

【0045】その後、基板を、フッ酸に緩衝液としてフッ化アンモニウムを混合した緩衝フッ酸溶液(HF/NH<sub>4</sub>F=1/10)に3~7秒浸し、酸化珪素膜206

をエッチング除去した。そしてテトラ・エトキシ・シラン (TEOS) を原料として、酸素雰囲気中のプラズマ CVD 法によって、酸化珪素のゲート絶縁膜 (厚さ 70 ~ 120 nm、典型的には 120 nm) 207 を形成した。基板温度は 350℃ とした。そして公知の多結晶珪素を主成分とした膜を CVD 法で形成し、パターニングを行うことによって、ゲート電極 208 を形成した。多結晶珪素には導電性を向上させるために不純物として燐を 0.1 ~ 5% 導入した。

【0046】その後、N 型の不純物として、燐をイオンドーピング法で注入し、自己整合的にソース領域/ドレイン領域 210、チャネル形成領域 209 を形成した。そして、KrF レーザー光を照射することによって、イオン注入のために結晶性の劣化した珪素膜の結晶性を改善させた。このときにはレーザー光のエネルギー密度は 250 ~ 300 mJ/cm<sup>2</sup> とした。このレーザー照射によって、この TFT のソース/ドレインのシート抵抗は 300 ~ 800 Ω/cm<sup>2</sup> となった。また、この工程は可視・近赤外光のランプアニールによって行ってもよい。(図 2 (D))

【0047】その後、酸化珪素またはポリイミドによって層間絶縁物 211 を形成し、さらに、画素電極 212 を ITO によって形成した。そして、コンタクトホールを形成して、TFT のソース/ドレイン領域にクロム/アルミニウム多層膜で電極 213、214 を形成し、このうち一方の電極 214 は ITO 212 にも接続するようにした。最後に、水素中で 200 ~ 450℃、例えば 350℃ で 1 時間アニールして、水素化をおこなった。このようにして、TFT を完成した。この工程は、同時に他の多数の画素領域においても同時に行われる。また、より耐湿性を向上させるために、全面に窒化珪素等でパッシベーション膜を形成してもよい。(図 2

(E))

【0048】本実施例で作製した TFT は、ソース領域、チャネル形成領域、ドレイン領域を構成する活性層として、キャリアの流れる方向に結晶成長させた結晶性珪素膜を用いているので、結晶粒界をキャリアが横切ることがなく、即ちキャリアが針状の結晶の結晶粒界に沿って移動することになるから、キャリアの移動度の高い TFT を得ることができる。本実施例で作製した TFT は N チャネル型であり、その移動度は、90 ~ 130

(cm<sup>2</sup>/Vs) であった。従来の 600℃、48 時間の熱アニールによる結晶化によって得られた結晶珪素膜を用いた N チャネル型 TFT に移動が、50 ~ 70 (cm<sup>2</sup>/Vs) であったことと比較すると、これは大きな特性の向上である。さらに 600℃ のアニールによる結晶化の工程の後に塩化水素雰囲気中での酸化を行わないと、概して移動度が低く、オンオフ比も低いものしか得られなかった。これは、酸化膜形成とそのエッチングの工程によるニッケルの除去の効果と結晶性改善の効果の

ためであると考えられる。このことから本実施例に示した強光照射の工程は TFT の信頼性向上の上で有益であることがわかった。

【0049】【実施例 3】図 3 を用いて、本実施例を説明する。まずガラス基板 301 上にスパッタ法もしくはプラズマ CVD 法によって下地膜 302 を形成し、さらに、プラズマ CVD 法によって厚さ 300 ~ 800 Å の非晶質珪素膜 304 を成膜した。そして、厚さ 1000 Å の酸化珪素膜 303 を形成した後、これを選択的にパターニング・除去して、珪素膜 304 の一部を露出させた。そして、これらを覆って、スパッタ法によって厚さ 500 ~ 2000 Å、例えば 1000 Å のニッケル膜 300 を形成した。次に、窒素雰囲気中で 450℃、1 時間のアニールをおこない、ニッケル膜 300 に密着した珪素膜の一部に珪化ニッケル層 305 を形成した。(図 3 (A))

【0050】その後、ニッケル膜を硝酸もしくは硝酸に酢酸を加えた溶液によってエッチングした。そして、窒素雰囲気中で 550℃、8 時間の加熱アニールを行い、珪素膜 304 の結晶化を行った。この際、図中の矢印で示されるように、基板に対して平行な方向に結晶成長が進行した。また、珪化ニッケルの存在した近辺と結晶化の先端の部分にはニッケルの濃度の高い領域 305 が形成された。(図 3 (B))

【0051】次に、珪素膜 304 をパターニングして、島状の活性層領域 306 および 307 を形成した。この際、図 3 (B) で 305 で示された領域がニッケルが高濃度に存在する領域である。これらの領域は、その間の結晶化している領域に比較してニッケルの濃度が 1 桁近く高いことが判明している。したがって、本実施例においては、アクティブ素子、例えば TFT を形成するための領域である活性層領域 306、307 はこれらのニッケル濃度の高い領域を避けてパターニングし、ニッケルの高濃度領域を意図的に除去した。活性層のエッチングは垂直方向に異方性を有する RIE 法によって行った。この状態の活性層中でのニッケル濃度は、 $1 \times 10^{19} \sim 1 \times 10^{20}$  cm<sup>-3</sup> 程度であった。

【0052】本実施例では、活性層 306 と 307 とを利用して相補型に構成された TFT 回路を得る。すなわち、本実施例の回路は PTFT と NTFT が分断されている点で、実施例 1 の図 1 (D) に示す構成と異なる。すなわち、図 1 (D) に示す構造においては、2 つの TFT の活性層が連続してつながっており、その中間領域においてニッケル濃度が高いが、本実施例では、どの部分を取ってみてもニッケル濃度は低いという特色を有する。しかしながら、十分な信頼性を得るという観点からはさらなるニッケルの濃度の低減化が必要である。

【0053】そこで、本発明の強光照射をおこなった。基板を酸素で希釈された塩化水素雰囲気 (10%) に放置し、これに波長 0.8 ~ 1.4 μm を中心とする可視

・近赤外光を照射した。塩化水素の代わりに四塩化炭素、四塩化珪素、三フッ化窒素、六フッ化二炭素等でもよかった。このときの温度は例えば、1100℃（珪素ウェハーのモニターの温度）とした。また、照射時間は30秒とした。この工程によって、活性層表面に厚さ150Åの酸化珪素膜308が形成された。（図3（C））

【0054】可視・近赤外光照射後、基板を緩衝フッ酸溶液に浸し、表面に形成された酸化珪素膜308をエッチング除去した。この工程によって、活性層中のニッケルの濃度は $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ （SIMSの測定限界）以下になった。その後は実施例1と同様にゲイト絶縁膜309、ゲイト電極310、311を形成（図3（D））し、層間絶縁物312を形成して、これにコンタクトホールを形成し、メタル配線313、314、315を形成した。このようにして、相補型TFT回路を形成した。（図3（E））

【0055】〔実施例4〕本実施例の工程の概略を図5に示す。本実施例は、酸化雰囲気において島状珪素膜にKrFエキシマレーザー光（波長248nm）を照射することによって、その表面に薄い酸化膜を形成するとともに、珪素膜の結晶化を促進せしめる工程の例である。以下、図5を用いて、そのように処理された珪素膜を用いてアクティブマトリクス回路の画素のスイッチングトランジスタを形成する工程について述べる。

【0056】実施例1と同様に最初に640℃で1時間アニールした後、0.2℃/分で580℃まで徐冷した基板501を用いた。基板上には下地膜502（酸化珪素、厚さ2000Å）、非晶質珪素膜503（厚さ500Å）を形成し、また、非晶質珪素膜503の表面には熱酸化もしくは過酸化水素水等の酸化剤処理によって、厚さ10～100Åの酸化珪素膜を形成しておいた。この状態で、スパインコーティング法によって、極めて薄い酢酸ニッケル層504を形成した。溶媒としては水もしくはエタノールを用い、酢酸ニッケルの濃度は10～50ppmとした。（図5（A））

【0057】そして、基板を窒素雰囲気中で550℃で4～8時間アニールした。この結果、ニッケルの結晶化促進作用によって、非晶質珪素膜503は結晶化し、結晶性珪素膜505となった。このようにして得られた結晶性珪素膜505であるが、膜の一部に1～数μmの大きさで非晶質状態のまま取り残される領域があることが確認されている。（図5（B））

【0058】次に、公知のフォトリソグラフィ法によって珪素膜をエッチングし、島状珪素領域506を得た。珪素膜表面に残存していた酸化膜はこの段階で除去した。次に、塩化水素を30%含む酸素雰囲気中に基板を置き、ここに、KrFエキシマレーザー光を照射した。照射エネルギー密度としては250～450mJ/cm<sup>2</sup>、例えば、300mJ/cm<sup>2</sup>とし、1か所に付

き10～50ショットを照射した。この結果、10～50Åの厚さの酸化珪素膜507が得られた。レーザーのエネルギー密度、ショット数は得るべき酸化珪素膜507の厚さによって選択すればよい。また、このレーザー照射の工程によって、上記の結晶珪素膜中に残留した非晶質領域も結晶し、さらに、珪素膜の結晶性を改善することができた。このレーザー照射工程の後に、再び、上記の条件で熱アニールをおこなってもよかった。（図5（C））

10 【0059】上記のレーザー光照射後、珪素膜を純水で洗浄した。そして、プラズマCVD法によって厚さ1200Åの酸化珪素膜508をゲイト絶縁膜として成膜した。CVDの原料ガスとしてはTEOS（テトラ・エトキシ・シラン、Si（OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>）<sub>4</sub>）と酸素を用い、成膜時の基板温度は300～550℃、例えば400℃とした。

【0060】引き続いて、スパッタリング法によって、厚さ3000～8000Å、例えば6000Åのアルミニウム（0.01～0.2%のスカンジウムを含む）を成膜した。そして、アルミニウム膜をパターニングして、ゲイト電極509を形成した。

【0061】次に、イオンドーピング法によって、ゲイト電極509をマスクとして、自己整合的にP導電型を付与する不純物を添加した。ドーピングガスとして、ジボラン（B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>）を用い、加速電圧は40～80kV、例えば65kVとした。ドーピング量は $1 \times 10^{14} \sim 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 、例えば、 $5 \times 10^{14}$ とした。この結果、P型の不純物領域510と511が形成された。その後、レーザー光の照射によってアニールをおこなった。レーザー光としては、KrFエキシマレーザー（波長248nm、パルス幅20nsec）を用いた。条件等は実施例1と同じとした。（図5（D））

30 【0062】続いて、厚さ6000Åの酸化珪素膜512を層間絶縁物としてプラズマCVD法によって形成し、コンタクトホールを形成して、金属材料、例えば、窒化チタンとアルミニウムの多層膜によって、P型不純物領域510に電極・配線513を形成した。さらに、プラズマCVD法によって、厚さ2000～5000Å、例えば、3000Åの窒化珪素膜514をパッシベーション膜として形成し、これと酸化珪素膜512をエッチングして、不純物領域511にコンタクトホールを形成した。最後に、透明導電材料であるインディウム錫酸化物被膜（厚さ1000Å）をスパッタ法によって形成し、これをエッチングして画素電極515を形成した。（図5（E））

40 【0063】以上の工程によってアクティブマトリクス回路の画素トランジスタを形成することができた。このような素子をマトリクス状に配置すれば、アクティブマトリクス回路ができる。本実施例では、レーザーとして、KrFエキシマレーザーを用いたが、その他のレ

ーザーを用いてもよいことはいうまでもない。

【0064】

【発明の効果】塩化物気体もしくはフッ化物気体雰囲気において、可視もしくは近赤外光を短時間、照射することによって珪素膜を加熱し、膜に含まれている結晶化を促進させる金属元素を塩化物・フッ化物として析出・蒸発させ、あるいは、塩化物気体もしくはフッ化物を含む酸化性雰囲気において加熱し、あるいは可視もしくは近赤外光を短時間、照射することによって珪素膜表面に酸化膜を形成し、これを除去することによって、珪素膜中の金属元素濃度を低減させることができた。また、これらの工程によって、珪素膜の結晶性をさらに向上せしめるという効果も得られた。金属元素の濃度が低下したため、このような処理を施した珪素膜を用いて作製した薄膜半導体素子、例えばTFTやTFDの信頼性は向上し、また、結晶性が改善されたために、TFTやTFDの特性も向上した。このように、本発明は絶縁ゲイト型半導体装置の形成に極めて効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1のTFTの作製工程を示す。

【図2】 実施例2のTFTの作製工程を示す。

【図3】 実施例3のTFTの作製工程を示す。

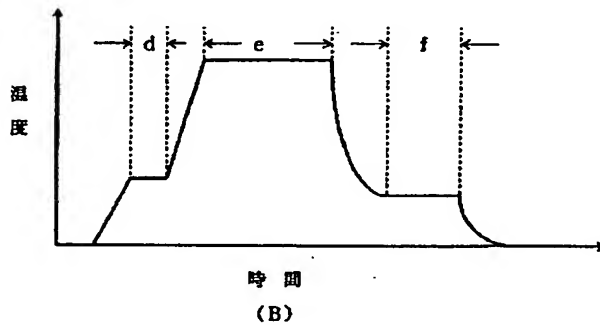
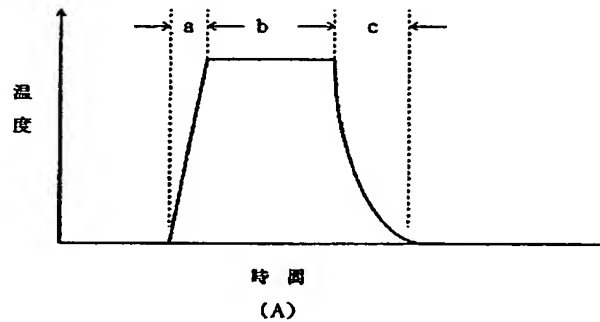
【図4】 実施例1の温度設定例を示す。

【図5】 実施例3のTFTの作製工程を示す。

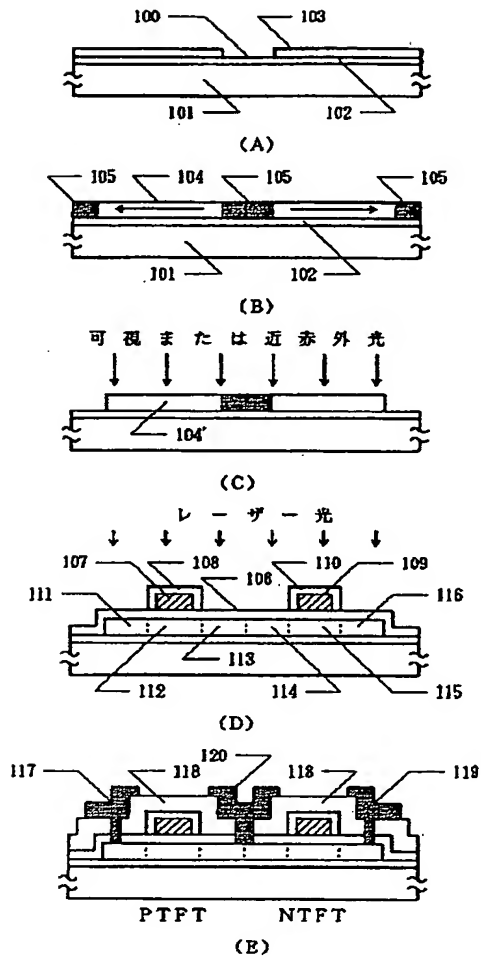
【符号の説明】

100	下地膜の露出している部分
101	ガラス基板
102	下地膜（酸化珪素膜）
103	マスク
104	珪素膜
104'	島状珪素膜（活性層）
105	ニッケル濃度の高い領域
106	ゲイト絶縁膜（酸化珪素膜）
107	ゲイト電極（アルミニウム）
108	陽極酸化層（酸化アルミニウム）
109	ゲイト電極
110	陽極酸化層
111	ソース（ドレイン）領域
112	チャネル形成領域
113	ドレイン（ソース）領域
114	ソース（ドレイン）領域
115	チャネル形成領域
116	ドレイン（ソース）領域
117	電極
118	層間絶縁物
119	電極
120	電極

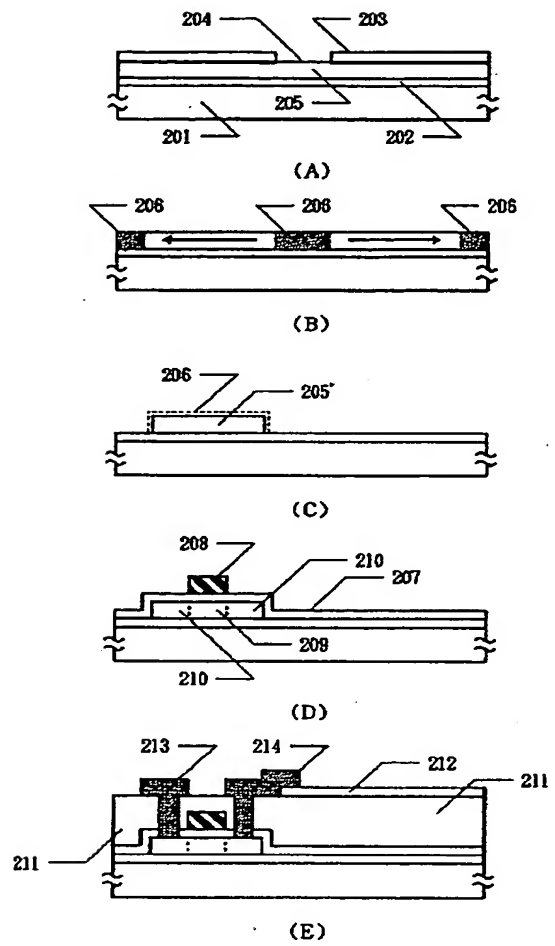
【図4】



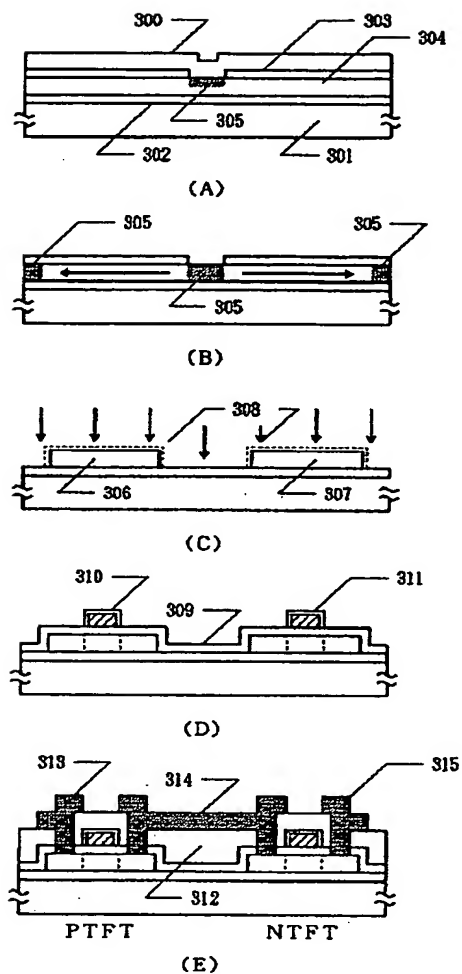
【図 1】



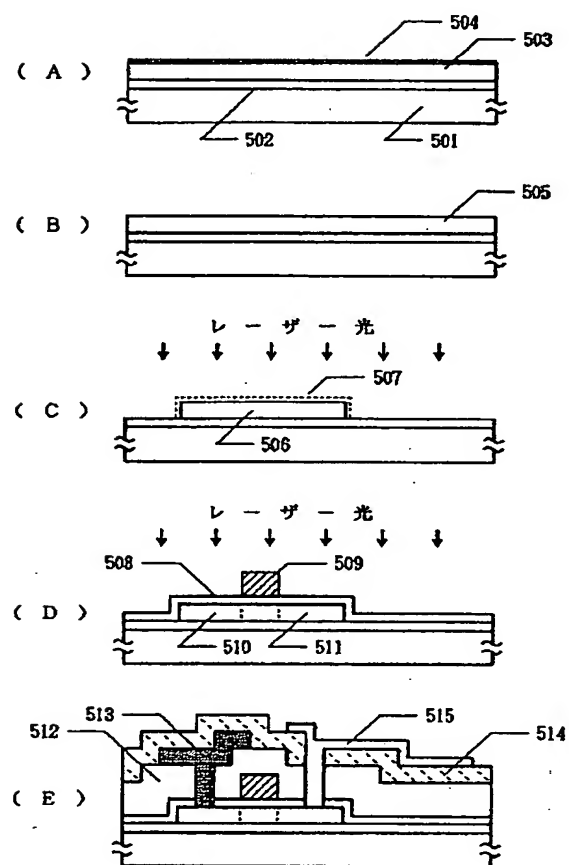
【図 2】



【図 3】



【図 5】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>

H 0 1 L 21/26

21/268

27/12

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

Z

R